

特開 2001-316103

(P 2001-316103 A)

(43) 公開日 平成13年11月13日 (2001. 11. 13)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02 1 0 1 B	4G046
H 0 1 G 9/058		H 0 1 M 4/58	5H050
// H 0 1 M 4/58		H 0 1 G 9/00 3 0 1 A	

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-134918 (P2000-134918)

(22) 出願日 平成12年5月8日 (2000. 5. 8)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年11月14日～
11月16日 電気化学会電池技術委員会主催の「第40回電
池討論会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(74) 上記 1 名の代理人 100080159

弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

(71) 出願人 300070088

白石 壮志

群馬県桐生市天神町1-5-1 群馬大学工
学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質炭素材料、その製造方法および電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 メソポア領域の比表面積の比率が極めて高く、
吸着速度の大きい多孔質炭素材料、および該多孔質炭素
材料を少ないエネルギー消費量で、かつ簡素な工程によ
り容易に得ることができる工業的に実施可能な多孔質炭
素材料の製造方法、さらには該多孔質炭素材料の用途の
提供。

【解決手段】 窒素吸脱着等温線から B E T 法により求め
られる全比表面積が $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、かつ D
H 法により求められるメソポア領域の比表面積が、前記
全比表面積に対して 0.80 以上である多孔質炭素材料
が提供される。本発明に係る多孔質炭素材料の製造方法
は、ハロゲン化ポリマーとアルカリ金属とを接触させ、
次いで熱処理した後、生成したハロゲン化アルカリを酸
または水で除去して多孔質炭素材料を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】窒素吸脱着等温線から BET 法により求められる全比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ Dollimore-Heal 法により求められるメソポア領域の比表面積が、前記全比表面積に対して 0.80 以上である多孔質炭素材料。

【請求項 2】ハロゲン化ポリマーとアルカリ金属とを接触させ、次いで熱処理した後、生成したハロゲン化アルカリを酸または水で除去して多孔質炭素材料を得る多孔質炭素材料の製造方法。

【請求項 3】請求項 1 記載の多孔質炭素材料を分極性電極に使用した電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質炭素材料、その製造方法および該多孔質炭素材料を用いた電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】活性炭などの多孔質炭素材料は、広範な用途で利用されているが、特に電気二重層キャパシタの分極性電極材料、キャニスタ用吸着材料、脱臭材料、水・廃液処理材料、触媒担持材料などとしての利用価値は高い。多孔質炭素材料は、比表面積の大きさで吸着能力を評価する場合も多いが、吸着速度は多孔質炭素材料（吸着材料）内部の拡散速度に強く影響される。たとえば電気二重層キャパシタ分極性電極材料に用いられる多孔質炭素材料では、電解質（被吸着物質）の大きさからみて、細孔径が $2 \sim 50 \text{ nm}$ ($20 \sim 500 \text{ \AA}$) 程度のメソポアは吸着材料内部の拡散の影響を緩和し、吸着速度向上に大きく寄与すると考えられる。

【0003】上記のような活性炭は、従来、一般的にヤシ殻、木材、石炭、樹脂などの炭素質原料を、水蒸気などの酸化性ガスまたはアルカリ薬品などを用いて賦活化（多孔質化）することにより製造されているが、このような活性炭は、主として細孔径 $0.5 \sim 2 \text{ nm}$ ($5 \sim 20 \text{ \AA}$) 程度のミクロポアからなる多孔質構造であり、活性炭内部の拡散速度が小さく、吸着能力には限界がある。

【0004】このため炭素質原料からメソポアを多く生成させる賦活方法も提案されている。たとえば賦活による多孔質炭素材料の製造において、炭素質原料を炭化した後、酸化（水蒸気賦活）し、さらにアルカリ賦活すれば、細孔径 2 nm (20 \AA) 以上のメソポア領域の比表面積が $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、全比表面積に対して 0.45 以上の活性炭が得られることが提案されている（特開平 08-119614 号）。

【0005】また活性炭前駆体を炭素化および／または不融化处理した後、賦活処理する際に、有機金属化合物の共存下上記処理を行えば、平均細孔径の大きい活性炭が得られることも提案されている（特開平 11-24

0707 号、特開平 11-240708 号）。これら公報では、平均細孔径の大きさは有機金属化合物の割合に依存するとしており、 2 nm (20 \AA) 以上および 2 nm (20 \AA) 未満のそれぞれの細孔を混在させて、低分子化合物および高分子化合物の両方を吸着する活性炭としている。上記有機金属化合物は、Y、Ti、Zr、Yb、Sm、V、Mn、Fe、Mg または Nd の有機化合物であり、具体的にはトリスアセチルアセトナトジコイットリウムを用いた実施例が示されている。

10 【0006】また炭素質原料に、遷移金属または遷移金属化合物を添加した後、 650°C 以上の温度で、非酸化性雰囲気下で炭化するかまたは弱酸性雰囲気下で賦活する熱処理を行えば、メソポア領域にシャープな細孔径分布の極大値を有するメソポアカーボンを製造しうることにも提案されている（特開平 10-297912 号公報）。該公報では、遷移金属原子の存在下での熱処理時に、遷移金属原子周囲の炭素骨格が遷移金属の触媒作用により浸食され（崩され）、遷移金属原子サイズに関連した細孔が形成されると推測しているが、炭素質原料（炭素材前駆物質）としては、ヤシ殻、石炭、木材、樹脂が用いられ、樹脂はフェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フラン樹脂等の熱硬化性樹脂が好ましいことが開示されている。熱硬化性樹脂のうちでもフェノール樹脂を用いれば細孔制御が容易であると記載されている。

20 【0007】また上記のような賦活方法以外にも、フェノール樹脂を原料として、一次粒子の連結により均一なメソポアを形成させる方法も提案されている（USP 4873218）が、ここに提案された方法は超臨界抽出工程を含む長い製造工程を必要とし、これにより得られる製品の比重も 0.10 g/ml 程度であり、工業的実施は困難である。

30 【0008】一方、F. P. Dousek ら（Carbon, 18, 13-20 (1980)）は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）と、Li-アマルガムとから LiF を形成させ、これを洗浄すれば多孔質炭素材料を得ることができることを報告している。この方法によれば、熱処理を行わなくても $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を得ることができるが、Li-アマルガムを用いる点から該方法の工業的実施は困難である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来、メソポアの多い多孔質炭素材料を製造しようとしたとき、工業的に実施可能なものは賦活法をベースにしており、本質的に賦活化という特殊な設備と多大な熱エネルギーを必要とする。さらにアルカリ賦活では除去工程も要する。さらに賦活時に、有機金属化合物を用いる方法では、イットリウムなどの希土類金属の有機化合物を使用するものは、工業化が困難であり、また得られた多孔質炭素材料も水道水への浄化材料として使用するの適

切とは言えず、その用途が制限される。遷移金属を用いる方法では、硝酸などを用いて洗浄しても遷移金属が残存してしまうことが、多孔質炭素材料（製品）のX線回折分析により確認されている。

【0010】またその製造方法に拘らず、多孔質炭素材料の吸着能力特に吸着速度は、上記したようにメソポアによる影響が大きいと考えられるため、多孔質炭素材料の全比表面積のうちでもメソポア領域の比表面積の高比率は従来にも増して向上が望まれている。

【0011】本発明は、上記のような情況に鑑みてなされたものであり、メソポア領域の比表面積の比率が極めて高く、吸着速度の大きい多孔質炭素材料、および該多孔質炭素材料を少ないエネルギー消費量で、かつ簡素な工程により容易に得ることができる工業的に実施可能な多孔質炭素材料の製造方法、さらには該多孔質炭素材料を用いた電気二重層キャパシタを提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、本質的に従来の賦活によらない多孔質炭素材料の製造方法を鋭意検討したところ、ポリテトラフルオロエチレンなどのハロゲン化ポリマーと、Liなどのアルカリ金属とを接触させることにより、室温付近でも脱ハロゲン化反応が起こり多孔質化しうること、多孔質化後のアルカリ金属は水または酸で容易に洗浄することができ、さらにアルカリ金属の洗浄除去に先だって、アルカリ金属の融点以下の温度で熱処理することにより、全比表面積に対するメソポア領域の比表面積が従来公知の方法では達成しえなかった0.80以上という極めて高い比率を有する多孔質炭素材料を得ることができることを見出して本発明を完成するに至った。

【0013】なお前記Dousekらの提案したLi-アマルガムを用いる方法では、水銀を含むLi-アマルガムの使用が工業的実施を困難にするのに対し、アルカリ金属単体の使用は工業的実施の制約とはならず、また本発明者の検討したところでは、Li-アマルガムを用いた場合には、メソポア領域の比表面積が全比表面積に対して0.80以上という高い比率は達成できなかった。

【0014】すなわち本発明では、窒素吸脱着等温線からBET法により求められる全比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつDollimore-Heal法により求められるメソポア領域の比表面積が、前記全比表面積に対して0.80以上である多孔質炭素材料が提供される。

【0015】本発明に係る多孔質炭素材料の製造方法は、ハロゲン化ポリマーとアルカリ金属とを接触させ、次いで熱処理した後、生成したハロゲン化アルカリを酸または水で除去して多孔質炭素材料を得る。これにより、上記のようなメソポア領域の比表面積の大きい多孔質炭素材料を得ることができる。上記ハロゲン化ポリマーとアルカリ金属との接触は、室温下で行うことができ

る。上記熱処理は、通常、不活性ガス雰囲気下で行われる。熱処理前に、過剰のアルカリ金属をアルコールなどで除去しておくことが、経済上望ましい。

【0016】上記のような多孔質炭素材料は種々の用途に有用である。本発明では、たとえば上記孔質炭素材料を分極性電極に使用した電気二重層キャパシタも提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明では、比表面積中のメソポア領域の占有率が極めて高い多孔質炭素材料およびその製造方法、さらにはその用途が提供される。以下具体的に説明する。本明細書において、多孔質炭素材料の比表面積は、常法にしたがって窒素吸着等温線（液体窒素温度における吸着等温線）から求められたものであり、BET法により求められる比表面積を全比表面積といい、Dollimore-Heal法（以下単にDH法ともいう）により求められる細孔径 $2\sim50\text{ nm}$ のメソポア領域の比表面積をメソポア比表面積という。

【0018】本発明では、全比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ全比表面積に対するメソポア比表面積の比率が0.80以上である多孔質炭素材料が提供される。上記全比表面積は、好ましくは $500\sim2500\text{ m}^2/\text{g}$ である。本発明の多孔質炭素材料は、上記のようなメソポア比表面積/全比表面積を有していれば、細孔径の大きさについては特に限定されない。

【0019】また本発明は、ハロゲン化ポリマーとアルカリ金属とを接触させ、次いで熱処理した後、ハロゲン化アルカリを酸または水で除去して多孔質炭素材料を得る多孔質炭素材料の製造方法を提供するものである。これにより、上記のようなメソポア領域の比表面積の大きい多孔質炭素材料を得ることができる。

【0020】上記ハロゲン化ポリマーは、ハロゲン好ましくはフッ素または塩素を少なくとも一種含むポリマーであり、エーテル結合を有していてもよい。具体的にはたとえばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリクロロフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、ポリ塩化ビニル（PVC）などが用いられる。これらのうちでも、ポリマー鎖を形成する各炭素は少なくとも一方にハロゲンを有していることが好ましく、特にフッ素を有していることが好ましい。

【0021】アルカリ金属は特に限定されないが、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムなどが挙げられる。作業性の観点からリチウムが好ましく用いられる。ハロゲン化ポリマーおよびアルカリ金属は、接触可能であればその形態はいずれも特に限定されないが、好ましくは、シート状、粒状、粉末状などである。ハロゲン化ポリマーとアルカリ金属との接触方法としては、たとえばハロゲン化ポリマーがシート状の場合は、シート状のアルカリ金属を積層させて接触させればよい。また

ハロゲン化ポリマーが粉末状の場合は、粉末状のアルカリ金属を攪拌混合して接触させればよい。

【0022】接触に用いられるアルカリ金属は、ハロゲン化ポリマーに対して同量あるいは過剰量であることが望ましく、通常、ハロゲン化ポリマーに対して質量比で1〜10倍、さらに好ましくは1〜3倍量で用いられる。

【0023】上記ハロゲン化ポリマーとアルカリ金属との接触は、室温下で行うことができ、必要に応じて加圧、加熱することができる。ハロゲン化ポリマーとアルカリ金属との接触によりハロゲン化アルカリが形成されると考えられる。このため接触を加圧下に行うとハロゲン化アルカリの形成が促進されて好ましい。たとえばシート状のハロゲン化ポリマーとアルカリ金属とを貼合わせ、 $1 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2$ ($0.098 \sim 9.8 \text{ MPa}$) の圧力下で接触させる。加圧時間は、好ましくは約10分〜120時間である。

【0024】ここで本発明の多孔質炭素材料の製造方法における細孔形成メカニズムは、ハロゲン化ポリマー中のハロゲン原子がアルカリ金属と接触することにより、ハロゲン化アルカリならびに鎖状炭素構造を含む非晶質な炭素化合物が形成されると推測される。接触後、後述するような水または酸による洗浄により、ハロゲン化アルカリが除去され、非晶質な多孔質炭素材料が形成されるものと推測される。

【0025】したがって本発明では、接触により生成したハロゲン化アルカリを洗浄除去するに先だてて熱処理を加えることが細孔構造形成の上で好ましい。また熱処理を加えることにより含酸素官能基量が低減され、また炭素網面構造が発達し導電性が向上し、特に電子・電気部品材料として好ましい多孔質炭素材料が得られる。したがって上記熱処理の雰囲気は限定されないが、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。熱処理温度は、アルカリ金属の融点以下の高温であることが好ましく、たとえばLiの場合には $600 \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲で行うことが望ましい。熱処理時間は、約1分以上2時間以内である。また熱処理前に、過剰のアルカリ金属をアルコールなどで除去しておくことが経済上好ましい。

【0026】上記熱処理後には、生成したハロゲン化アルカリは水または酸で洗浄すれば容易に除去することができる。酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、燐酸などを好ましく挙げることができる。酸を用いるとき、酸濃度は限定されないが、通常 $0.1 \sim 30$ 質量%程度である。上記のような製造方法によれば、全比表面積に対してメソポア比表面積の比率が 0.80 以上という極めて大きい多孔質炭素材料を少ないエネルギー消費量で、特殊な設備を必要とせず、簡素な工程より容易に得ることができる。

【0027】また本発明の多孔質炭素材料は、全比表面

積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、吸着速度が大きく優れた吸着能力を有するため、種々の用途で利用価値が高い。その使用形態は、分極性電極材料、吸着材料、脱臭材料、水・廃液処理材料、触媒担持材料など、それぞれの用途、使用箇所、使用状況などに応じて、球状、粒状、粉末状など、種々の形状で適宜使用することができる。

【0028】たとえば本発明の多孔質炭素材料は、電気二重層キャパシタ用分極性電極材料として好適であり、本発明ではこの多孔質炭素材料を分極性電極材料とする静電容量の高い電気二重層キャパシタも提供される。分極性電極は一般的な方法に準じて製造することができる。一般的には、多孔質炭素材料に、必要に応じて結合剤、導電剤を適宜加え、円形あるいは矩形のディスクまたはシート状に成形して多孔質炭素材料層を形成する。

【0029】結合剤としては、通常ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などを用いることができる。結合剤は、多孔質炭素材料に対して、通常、 $0.1 \sim 20$ 質量%程度の量で用いることができる。なお上記のような結合剤は、その添加量が多すぎると電池の内部抵抗が大きくなり、少なすぎると多孔質炭素材料粒子相互および集電体との接着が不十分となる傾向がある。導電剤としては、通常カーボンブラックなどが必要に応じて用いられる。使用する際は、多孔質炭素材料に対して、通常 $3 \sim 20$ 質量%程度の量である。

【0030】分極性電極は、上記多孔質炭素材料層の片面に導電性集電材層を有する構造であるが、導電性集電材層は、多孔質炭素材料、結合剤および導電剤の混合物から多孔質炭素材料層を形成する際に同時に圧接成形してもよく、また予め、圧縮成形などの方法により成形された多孔質炭素材料層の片面に集電材を電気的に接続してもよい。

【0031】厚さ $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度の薄い多孔質炭素材料層と金属などからなる集電材とを同時成形するには、上記結合剤を用いることが好ましい。具体的にはポリフッ化ビニリデンを結合剤とする場合は、これをN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に溶解し、これに多孔質炭素材料、必要により導電剤を加えペースト状とし、集電体上に均一に塗布し乾燥する方法が好ましい。また乾燥後、次いで常温または加熱してプレスすることによって多孔質炭素材料層の充填密度を大きくすることも可能である。

【0032】ディスクまたは厚いシート状の多孔質炭素材料成形体を製造する場合は、結合剤にはポリテトラフルオロエチレンなどが好ましく用いられ、多孔質炭素材料、結合剤、必要により導電剤とを常温または加熱下で混練し、常温または加熱下で圧縮成形する方法が好ましい。

【0033】多孔質炭素材料層に集電体を電気的に接続

10

20

30

40

50

する方法としては、アルミニウムなどの金属を溶射して集電材とする方法、アルミニウムなどの金属箔や金属網からなる集電材を圧接する方法などが挙げられる。

【0034】電気二重層キャパシタの単位セルは、一般に上記のようにして得られる分極性電極を一对用い、必要に応じて不織布、その他の多孔性材料からなる透液性セパレータを介して対向させ、電解液中に浸漬することにより形成する。なお一对の分極性電極は、互いに同じであって異なってもよい。電気二重層キャパシタの使用に当たっては、上記単位セルを単独で、または複数の単位セルを直列および／または並列に接続して使用する。

【0035】電解液は非水溶媒系または水系のいずれも使用可能である。非水溶媒系電解液は、有機溶媒に電解質を溶解したものであり、有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチラクトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルフォルムアミド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどを用いることができる。これらの二種以上の混合物も使用することができる。

【0036】電解質としては、 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 、 $(C_3H_7)_4PBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_3H_7)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4PPF_6$ 、 $(C_2H_5)_4PCF_3SO_3$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ などを用いることができる。水系電解液の電解質としては、 $NaCl$ 、 $NaOH$ 、 HCl 、 H_2SO_4 、 Li_2SO_4 などを使用する*

$$p/v(p_0-p) = (1/v_m C) + \{(C-1)/v_m C\} (p/p_0) \quad (1)$$

$$S = v_m \cdot \sigma_N \quad (2)$$

ここで、 p ：平衡圧

p_0 ：飽和蒸気圧

v ：平衡圧 p における吸着量

v_m ：単分子層吸着量

C ：定数

S ：比表面積

σ_N ：窒素単分子占有面積である。

【0040】＜メソポア比表面積＞Dollimore-Heal (DH) 法により、細孔の形状がシリンダー状であると仮定して、細孔径分布を吸着等温線を利用して算出し、2～※

$$\ln(p/p_0) = -(2\gamma V_L / r_m RT) \cos \theta \quad (4)$$

ここで、 p ：平衡圧

p_0 ：飽和蒸気圧

γ ：液体の表面張力

V_L ：液体のモル体積

r_m ：メニスカス半径

*ことができる。

【0037】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

＜多孔質炭素材料の製造＞ポリテトラフルオロエチレンフィルム(100 μ m厚、ニチアス社製)を、リチウム金属箔(200 μ m厚、本城金属社製)に挟み、約40kgf/cm²(約3.9MPa)の圧力で48時間プレスすることにより脱フッ素化を行った。脱フッ素化後、過剰なリチウム金属はメタノールを用いて除去した。次いで、窒素ガス雰囲気中で700℃で1時間加熱した後、3%塩酸に24時間浸漬して、試料中に残存するフッ化リチウムを除去して多孔質炭素材料を得た。

【0038】上記で得られた多孔質炭素材料の全比表面積(BET法による)およびメソポア比表面積(DH法による)を、BELSORP 28SA(日本ベル社製)を用いて液体窒素温度(77K)における窒素吸脱着法により求めた。結果を表1に示す。

20 【0039】＜全比表面積＞BET法により全比表面積を求めた。細孔径2～50nmの細孔容積はDollimore-Healの方法により算出した。液体窒素温度における窒素吸着等温線の測定結果から、下式(1)、(2)により、単分子層吸着量を求め、窒素の分子占有面積(0.162nm²)から比表面積を求めるBET多点法により行なった。

30 ※50nmの範囲のメソポア比表面積を求めた。細孔径分布および細孔容積の測定シリンダー状の細孔半径 r_p は(3)式で表される。

$$r_p = t + r_k \quad (3)$$

ここで、 r_p ：細孔半径

r_k ：メニスカス部分のコア半径

t ：圧力 p における吸着層の厚みである。

吸着層の厚みは標準試料の t -プロットより、コア半径 r_k はKelvin式(4)から導かれる(5)式により求められる。

★ R ：気体定数

T ：測定温度

θ ：液体と細孔との接触角。

脱着時のメニスカス半径がコア半径に等しいと仮定し、液体窒素温度における窒素の場合には、

$$r_k \text{ (nm)} = 0.4078 / \log(p_0/p) \quad (5) \text{ となる。}$$

【0041】＜キャパシタの作成とその評価＞上記で得られた炭素材料を用いて電気二重層キャパシタを作製し、その性能評価を行った。結果を表1に示す。多孔質炭素材料を9g、カーボンブラックを1gおよびPTF

50 E粉末を0.3gの割合で、室温下混練した後、直径13mm ϕ の円盤状に圧縮成形し、分極性電極とした。これを真空デシケータ中、0.1～0.3Paの減圧下、200℃で2時間乾燥した。次にこの分極性電極を作用

極、白金を対極、飽和銀/塩化銀電極を参照極として、ガラス容器に入れた電解液中に各電極を浸漬した。電解液は1M硫酸を使用した。充放電の測定は北斗電工製定電流試験装置を使用し、2mAの定電流充電を電位が0.4Vとなるまで行った。放電は2mAの定電流放電を行い終止電圧を0Vとした。静電容量は次のようにして求めた。3サイクル目の放電曲線（放電電圧－放電時間）から傾きを求め、

$$\text{静電容量} = I \times \Delta T / (V_2 - V_1) = I \times \Delta T / \Delta V$$
 の関係式を用いて静電容量を求め、分極性電極材料の多孔質炭素材料重量で除し、この値を単位重量当たりの静電容量（F/g）とした。なおIは電流値、 V_1 、 V_2 は電圧、Tは時間である。

【0042】（比較例1）ポリテトラフルオロエチレンフィルム（100μm厚、ニチアス社製）を、リチウム金属箔（200μm厚、本城金属社製）に挟み、約40kgf/cm²（約3.9MPa）の圧力で48時間プレスすることにより脱フッ素化を行った。脱フッ素化後に、過剰なリチウム金属はメタノールを用いて除去し、700℃での加熱を加えずに、この試料を3%塩酸に24時間浸漬して、多孔質炭素材料を得た。得られた多孔*

*質炭素材料の全比表面積およびメソポア比表面積、さらにキャパシタ容量を結果を表1に示す。

【0043】（比較例2）ポリテトラフルオロエチレンフィルム（100μm厚、ニチアス社製）を、リチウム金属箔（200μm厚、本城金属社製）に挟み、約40kgf/cm²（約3.9MPa）の圧力で48時間プレスすることにより脱フッ素化を行った。脱フッ素化後、過剰なリチウム金属はメタノールを用いて除去した。次いで3%塩酸でフッ化リチウムを除去した後、窒素ガス雰囲気中で700℃、1時間加熱して多孔質炭素材料を得た。得られた多孔質炭素材料の全比表面積およびメソポア比表面積、さらにキャパシタ容量を結果を表1に示す。

【0044】（比較例3～5）フェノール系炭素繊維を800℃で10分、120分、480分、水蒸気賦活して多孔質炭素材料を得た。得られた多孔質炭素材料の全比表面積およびメソポア比表面積、さらにキャパシタ容量を結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

表 1

	全比表面積 (A) [m ² /g]	メソポア比表面積 (B) [m ² /g]	比 率 (B/A)	キャパシタ容量 [F/g]
実施例1	1045	873	0.84	200
比較例1	974	563	0.58	10
比較例2	680	290	0.43	105
比較例3	683	62	0.09	85
比較例4	1172	94	0.08	139
比較例5	1890	317	0.17	144

【0046】

【発明の効果】本発明の多孔質炭素材料は、BET法で求めた全比表面積が200m²/g以上であり、DH法で求めたメソポア領域の比表面積がBET法で求めた全比表面積に対して0.80以上であることから、吸着速

度が大きく、電気二重層キャパシタ用分極性電極やキャニスタ用吸着材料、脱臭材料、水・廃液処理材料、触媒担持材料に用いることができる。本発明では、上記のような多孔質炭素材料を賦活化処理などの特殊な設備を用いなくても容易に製造することができる。

フロントページの続き

(71) 出願人 300070077
大谷 朝男
群馬県桐生市天神町 1-5-1 群馬大学
工学部内

(74) 上記 2 名の代理人 100080159
弁理士 渡辺 望稔

(72) 発明者 白石 壮志
群馬県桐生市天神町 1-5-1 群馬大学
工学部内

(72) 発明者 大谷 朝男
群馬県桐生市天神町 1-5-1 群馬大学
工学部内

F ターム(参考) 4G046 CA04 CB02 CB03 CB05 CB08
CC01 CC08

5H050 AA08 BA15 CB07 FA13 FA17
GA02 GA12 GA27 HA07 HA09